



JP2001072877

Biblio Page 1



NEW ION CONDUCTING POLYMER, POLYMER ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE USING THE SAME

Patent Number: JP2001072877
Publication date: 2001-03-21
Inventor(s): NISHIURA MASAHIITO;; KONO MICHIIYUKI;; WATANABE MASAYOSHI
Applicant(s): DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2001072877
Application Number: JP19990248889 19990902
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L101/12; C08G65/328; C08G81/00; C08K3/10; C08L71/02; H01B1/06; H01M10/40
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new ion conducting polymer increasing dissociation ratio of an electrolytic salt, enabling the transference number of a charge carrier ion to be increased, useful for a polymer electrolyte and an electrochemical device by making boron atoms to exist in the polymer skeleton.

SOLUTION: This polymer includes at least one boron atoms existing in the polymer skeleton. This polymer preferably has boron atoms bonding as a part of an organic boron compound at the polymer side-chain ends. This polymer is preferably obtained by polymerizing a mixture of the compounds of formulas I and II (R1 is a divalent group having molecular weight ≥ 100 ; Y is a polymerizable functional group; R11 and R12 are each H or the like; R2 is a diavalent group having molecular weight ≤ 150 ; Z is an active hydrogen residue; k is 2-6). The compound of formula I is obtained by reacting ethylene oxide, acrylic chloride and borane or the like, and the compound of formula II is obtained by reacting ethylene glycol, ethylene oxide and acrylic chloride or the like.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-72877

(P2001-72877A)

(43)公開日 平成13年3月21日(2001.3.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 L 101/12		C 0 8 L 101/12	4 J 0 0 2
C 0 8 G 65/328		C 0 8 G 65/328	4 J 0 0 5
81/00		81/00	4 J 0 3 1
C 0 8 K 3/10		C 0 8 K 3/10	5 G 3 0 1
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-248889

(22)出願日 平成11年9月2日(1999.9.2)

(71)出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72)発明者 西浦 聖人

神奈川県横浜市旭区都岡町3-1 ふじビル3階301号

(72)発明者 河野 通之

大阪府寝屋川市香里本通町14-1

(72)発明者 渡辺 正義

神奈川県横浜市西区老松町30-3-401

(74)代理人 100059225

弁理士 薦田 璋子 (外1名)

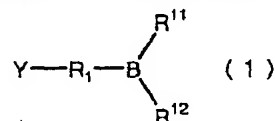
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 新規イオン伝導性高分子、これを用いてなる高分子電解質及び電気化学デバイス

(57)【要約】

【課題】 電荷キャリアイオンの輸率向上が可能なイオン伝導性高分子、これを用いた高分子電解質及び電気化学デバイスを提供する。

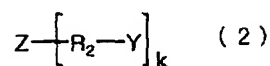
【解決手段】 イオン伝導性高分子を、高分子骨格中に



式(1)中、 R_1 は分子量が100以上の2価の基を表わし、 Y は重合性官能基を表わす。 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、又は1価の基を表す。また、 R^{11} 、 R^{12} は、互いに結合して環を形成していてもよ

く、この環は置換基を有していてもよい。式(2)中、 R_2 は分子量150以上の2価の基を表し、 Y は重合性官能基を表わす。 Z は活性水素残基を表わし、 k は2～6の整数を示す。

【化1】



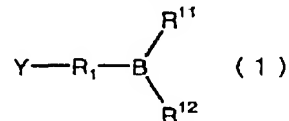
く、この環は置換基を有していてもよい。式(2)中、 R_2 は分子量150以上の2価の基を表し、 Y は重合性官能基を表わす。 Z は活性水素残基を表わし、 k は2～6の整数を示す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子骨格中に1個又は2個以上のホウ素原子が存在することを特徴とするイオン伝導性高分子。

【請求項2】 前記ホウ素原子が高分子側鎖に存在していることを特徴とする、請求項1に記載のイオン伝導性高分子。

【請求項3】 前記ホウ素原子が、高分子主鎖及び／又は側鎖の末端に、ホウ素化合物の一部として結合していることを特徴とする、請求項1又は2に記載のイオン伝



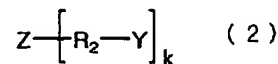
式(1)中、 R_1 は分子量が100以上の2価の基を表わし、 Y は重合性官能基を表わす。 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、又は1価の基を表わす。または、 R^{11} 、 R^{12} は、互いに結合して環を形成しているものとする。式(2)中、 R_2 は分子量150以上の2価の基を表わし、 Y は重合性官能基を表わす。 Z は活性水素

導性高分子。

【請求項4】 前記ホウ素原子が、高分子側鎖末端に有機ホウ素化合物の一部として結合していることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子。

【請求項5】 次の一般式(1)及び(2)でそれぞれ表される化合物の混合物を重合することにより得られることを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子。

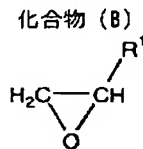
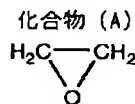
【化1】



残基を表わし、 k は2～6の整数を示す。

【請求項6】 前記一般式(1)中の R_1 及び／又は(2)中の R_2 が、次式で表される化合物(A)及び／又は化合物(B)の重合体であることを特徴とする、請求項5に記載のイオン伝導性高分子。

【化2】



R' はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は

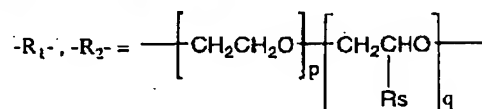
$-CH_2O-[CH_2CH_2O]_r-Ra$ を示す。

r は0又は1以上の整数を示し、 Ra は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

【請求項7】 前記一般式(1)中の R_1 及び／又は 子。

(2)中の R_2 が、次式で表される2価の基であること 【化3】

を特徴とする、請求項1～6に記載のイオン伝導性高分子



Rs はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、または

$-CH_2O-[CH_2CH_2O]_r-Re$ を表わす。

r は0または1以上の整数を示す。

Re はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を示す。

p は0～38000の整数、 q は0～28000の整数を、それぞれ示し、かつ p 及び q が同時に0になる場合を除く。

【請求項8】 前記一般式(1)中の R^{11} 、 R^{12} が、

アルキル基、アリール基、これらの誘導体、及びこれら

のフッ素置換誘導体からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のイオン伝導性高分子。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のイオン伝導性高分子を 1 種又は 2 種以上用いてなる高分子電解質。

【請求項 10】 請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のイオン伝導性高分子 1 種又は 2 種以上と電解質塩とを含有してなる高分子電解質。

【請求項 11】 非水溶媒をさらに含有してなる、請求項 10 に記載の高分子電解質。

【請求項 12】 前記電解質塩がリチウム塩であることを特徴とする、請求項 10 又は 11 に記載の高分子電解質。

【請求項 13】 前記リチウム塩が、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、およびこれらの誘導体等からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする、請求項 12 に記載の高分子電解質。

【請求項 14】 前記非水溶媒が非プロトン性溶媒であることを特徴とする、請求項 11～13 のいずれか 1 項に記載の高分子電解質。

【請求項 15】 前記非プロトン性溶媒が、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類、およびジオキソラン類からなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする、請求項 14 に記載の高分子電解質。

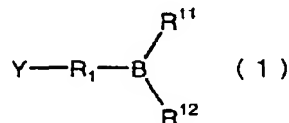
【請求項 16】 請求項 9～15 のいずれか 1 項に記載の高分子電解質を用いてなる電気化学デバイス。

【請求項 17】 正極と負極が、請求項 9～15 のいずれか 1 項に記載の高分子電解質を介して接合されてなる電池。

【請求項 18】 前記正極がリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な複合金属酸化物からなり、負極がリチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な化合物からなることを特徴とする、請求項 17 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】



式 (1) 中、 R_1 は分子量が 100 以上の 2 価の基を表わし、 Y は重合性官能基を表わす。 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ互いに同一でも異なっていてもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、又は 1 価の基を表す。 R^{11} 、 R^{12} は、あるいは、互いに結合して環を形成しているものとする。式 (2) 中、 R_2 は分子量 150 以上の 2 価の基

【発明の属する技術分野】 本発明は、電荷キャリアイオンの輸率向上を可能にしたイオン伝導性高分子、これを用いた高分子電解質及び電気化学デバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 高電圧・高容量の電池の開発に伴い、様々な系の高分子電解質が数多く提案されている。しかし、高分子電解質は、水系電解質と比較して、イオン伝導度が一桁以上低く、また、例えばポリエチレングリコールを用いた高分子電解質は、電荷キャリアイオンの移動及び輸率が低いといった欠点があり、種々の手法を用いて改善の試みが為されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記に鑑みてなされたもので、電解質塩の解離度を高め、かつ電荷キャリアイオンの輸率向上を可能にしたイオン伝導性高分子、これを用いた高分子電解質及び電気化学デバイスを提供することを課題とする。

【0004】

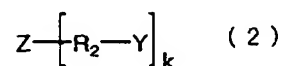
【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、電解質塩の解離を促進し、かつ電荷キャリアイオンの対イオンを高分子鎖中に補足することで電荷キャリアイオンの輸率をコントロールすることに想到し、ルイス酸である三価のホウ素原子を高分子骨格中に有するイオン伝導性高分子を用いることが、上記課題を解決するための有効な手段であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち、本発明のイオン伝導性高分子は、高分子骨格中に 1 個又は 2 個以上のホウ素原子が存在するものとする（請求項 1）。ホウ素原子は、例えば高分子側鎖に存在していればよいが（請求項 2）、好ましくは高分子主鎖及び／又は側鎖の末端に、ホウ素化合物の一部として結合しているものとし（請求項 3）、より好ましくは側鎖末端に有機ホウ素化合物の一部として結合しているものとする（請求項 4）。

【0006】 上記イオン伝導性高分子は、次の一般式 (1) 及び (2) でそれぞれ表される化合物の混合物を重合することにより得られる（請求項 5）。

【0007】

【化 4】

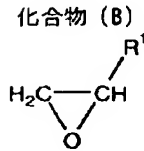
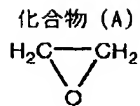


を表し、 Y は重合性官能基を表す。 Z は活性水素残基を表し、 k は 2～6 の整数を示す。

【0008】 一般式 (1) 中の R_1 及び／又は (2) 中の R_2 は、好ましくは次式で表される化合物 (A) 及び／又は化合物 (B) の重合体とする（請求項 6）。

【0009】

【化5】



R'はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は

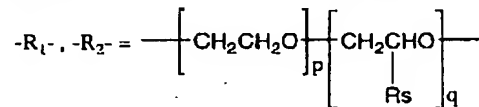
$-\text{CH}_2\text{O}-\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right]_r-\text{Ra}$ を示す。

rは0又は1以上の整数を示し、Raは、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

上記R₁及び/又はR₂は、特に好ましくは、次式で表される2価の基であるものとする（請求項7）。

【0010】

【化6】



Rsはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、または

$-\text{CH}_2\text{O}-\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right]_r-\text{Re}$ を表わす。

rは0または1以上の整数を示す。

Reはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を示す。

pは0~38000の整数、qは0~28000の整数を、それぞれ示し、かつp及びqが同時に0になる場合を除く。

また、一般式(1)のR¹¹、R¹²は、アルキル基、アリール基、これらの誘導体、及びこれらのフッ素置換誘導体からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることが好ましい（請求項8）。

【0011】次に、本発明の高分子電解質は、上記いずれかのイオン伝導性高分子を1種又は2種以上用いてなるものとする（請求項9）。

【0012】具体的には、上記いずれかのイオン伝導性高分子1種又は2種以上と電解質塩とを含有してなるものとし（請求項10）、必要に応じ、非水溶媒をさらに含有してなるものとする（請求項11）。

【0013】上記電解質塩としては、好ましくはリチウム塩を用い（請求項12）、具体的には、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiCl、LiF、LiBr、LiIおよびこれらの誘導体等からなる群より選ばれた1種又は2種以上を用いることができる（請求項13）。

【0014】上記非水溶媒としては、好ましくは非プロトン性溶媒を用い（請求項14）、具体的には、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類、およびジオキソラン類からなる群から選ばれた1種又は2

種以上を用いることができる（請求項15）。

【0015】次に、本発明の電気化学デバイスは、上記のうちいずれかの高分子電解質を用いてなるものとする（請求項16）。

【0016】電気化学デバイスが電池であれば、正極と負極が、上記のうちいずれかの高分子電解質を介して接合されてなるものとする（請求項17）。その場合、正極はリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な複合金属酸化物からなり、負極はリチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な化合物からなるものとするのが好ましい（請求項18）。

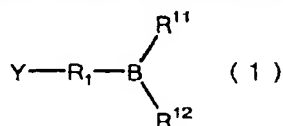
【0017】

【発明の実施の形態】本発明の好ましい形態を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】1. イオン導電性高分子

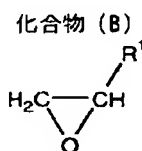
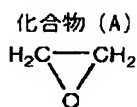
本発明のイオン伝導性高分子は、上記したように、ホウ素原子が高分子骨格中に1個又は2個以上存在するものであり、好ましくは高分子主鎖及び/又は側鎖の末端に、ホウ素化合物の一部として結合し、より好ましくは側鎖末端に有機ホウ素化合物の一部として結合しているものである。

【0019】上記高分子骨格中に少なくとも1個のホウ素原子が存在するイオン導電性高分子は、例えば、次の一般式(1)及び(2)でそれぞれ表される化合物の混

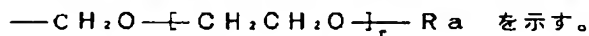


一般式(1)と(2)で表わされる化合物の混合比は、重量比で1/99~99/1であり、好ましくは10/90~90/10である。

【0021】式中 R_1 は分子量100以上の2価の基を、 R_2 は分子量150以上の2価の基をそれぞれ表す。両者の分子量は、好ましくは、 R_1 が100以上170万以下で、 R_2 が150以上170万以下である。



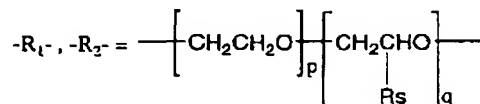
R^1 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は



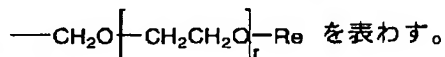
r は0又は1以上の整数を示し、 Ra は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

【0024】上記 R_1 及び/又は R_2 は、次式で表されるものであることが特に好ましい。

【0025】
【化9】



Rs はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、または



r は0または1以上の整数を示す。

Re はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を示す。

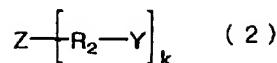
p は0~38000の整数、 q は0~28000の整数を、それぞれ示し、かつ p 及び q が同時に0になる場合を除く。

【0026】式(1)及び(2)中、 Y は重合性官能基を表し、その好ましい例としては、(メタ)アクリル酸残基、アリル基、ビニル基が挙げられる。

【0027】式(1)中、 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ互いに同一であっても異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、又は1価の基を示し、1価の基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、ホルミル基、アリ

ル基を重合することを得られる。

【0020】
【化7】



【0022】上記一般式(1)中の R_1 及び/又は(2)中の R_2 は特に限定されないが、次式で表される化合物(A)及び/又は化合物(B)の重合体であることが好ましい。

【0023】
【化8】

ールオキシ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アシルオキシ基、スルホンオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、カルボンアミノ基、オキシスルホンアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホン基、スルフィニル基、オキシスルホン基、スルファモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、複素環基、 $-\text{B}(\text{R}^a)(\text{R}^b)$ 、 $-\text{OB}(\text{R}^a)(\text{R}^b)$ 又は $\text{OSi}(\text{R}^a)(\text{R}^b)$

(R^o)が挙げられる。ここで、R^a、R^b及びR^cは、各々水素原子、ハロゲン原子、又は1価の基を示し、1価の基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、スルファモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、複素環

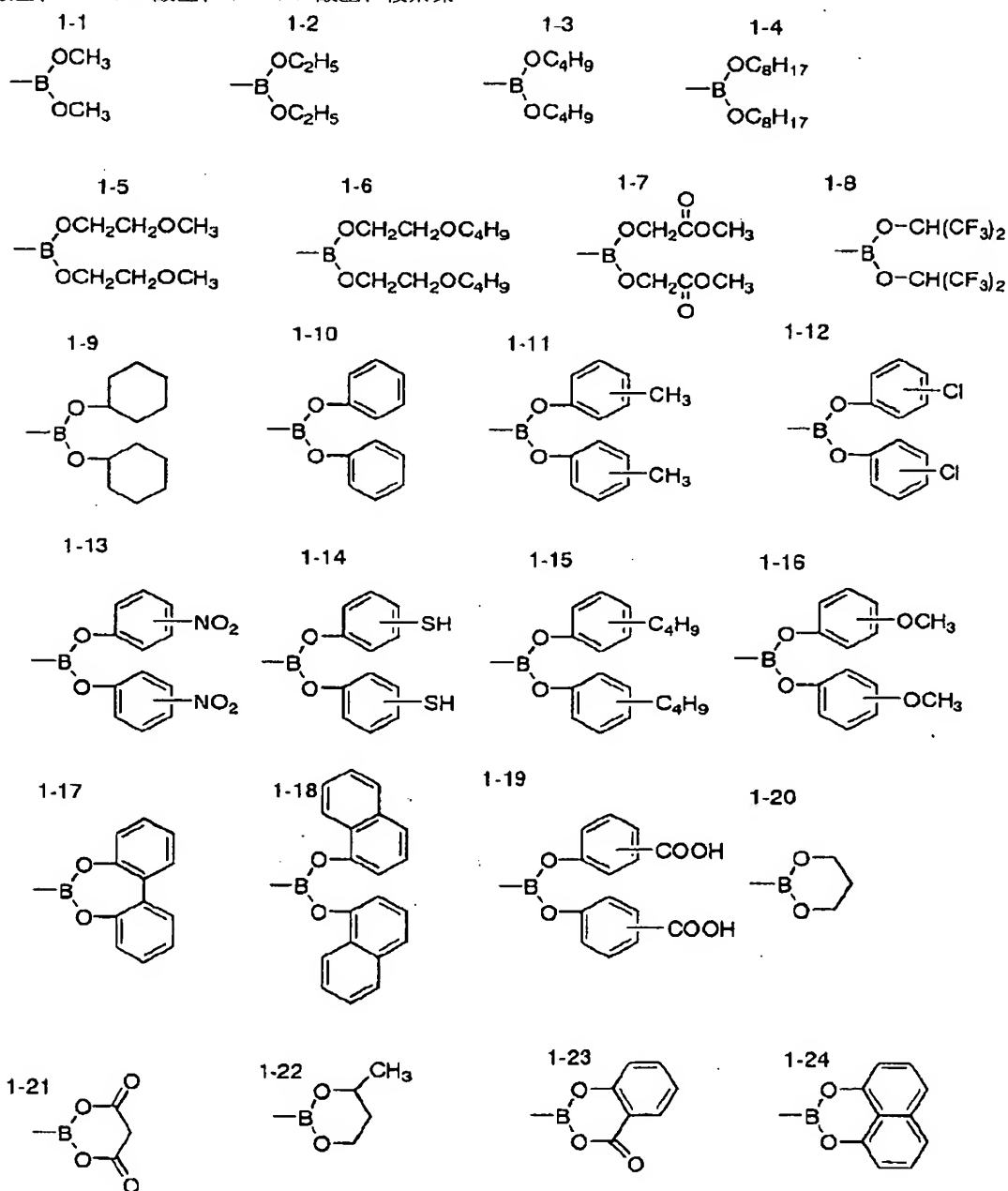
基、及びこれらの誘導体が挙げられる。また、式(1)中、R¹¹、R¹²は、互いに結合して環を形成してもよく、この環は置換基を有していてもよい。また、各基は置換可能な基によって置換されていてもよい。

【0028】上記R¹¹、R¹²は、中でも、アルキル基、アリール基、及びこれらの誘導体、及びこれらのフッ素置換誘導体からなる群より選ばれたものであることが好ましい。

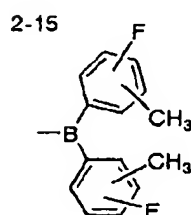
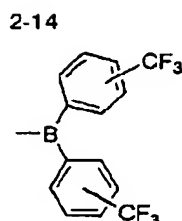
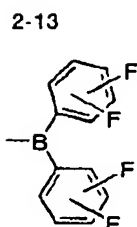
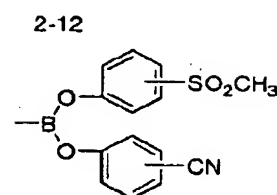
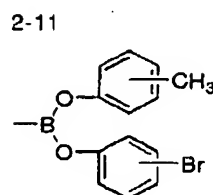
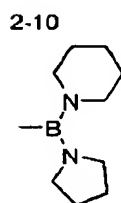
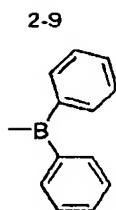
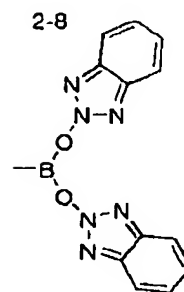
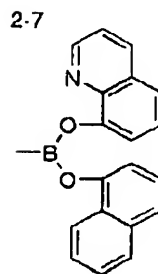
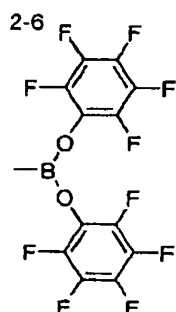
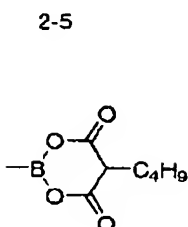
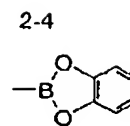
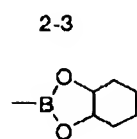
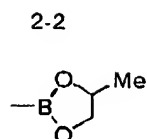
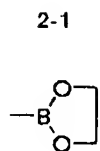
【0029】-BR¹¹R¹²の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0030】

【化10】



【0031】



【0032】また、一般式(2)中、Zは活性水素残基を表わし、その例としてはエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、ペンタエリトリール等が挙げられる。kは2~6の整数を示し、好ましくは2~4である。

【0033】2. 高分子電解質

本発明の高分子電解質は、上記のうちいずれかのイオン伝導性高分子1種又は2種以上に、電解質塩及び必要に応じて非水溶媒を含有させることにより得られる。

【0034】電解質塩としては、リチウム塩が好ましく、その例としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、およびこれらの誘導体が挙げられる。これらリチウム塩は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0035】上記電解質塩の濃度は、 0.01mol/kg ~ 10mol/kg であり、好ましくは 0.2mol/kg ~ 6.0mol/kg である。

【0036】非水溶媒は非プロトン性溶媒であることが好ましく、その例としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類、およびジオキソラン類が挙げられる。これら非水溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0037】イオン伝導性高分子と非水溶媒の混合比は、重量比で1/99~99/1であり、好ましくは5/95~95/5であり、より好ましくは10/90~90/10である。

【0038】3. 電池

本発明の電池は、正極と負極が上記のいずれかの高分子電解質を介して接合されてなるものである。

【0039】ここで正極には、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な複合金属酸化物が用いられ、その例としてはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、五酸化バナジウム等が挙げられる。

【0040】また負極には、リチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出す

ることが可能な物質が用いられ、そのような物質の例としてはカーボン等が挙げられる。

【0041】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0042】モノマー（化合物(B)）の製造

モノマーA

出発物質エチレングリコールモノブチルエーテル1molに水酸化カリウム0.01molを加え攪拌しながら窒素置換を行った後、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。次いで、120℃に昇温し、モノマーとしてエチレンオキサイド1molを用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が室温になるまで冷却し、ナトリウムメチラート1.1molのメタノール溶液を添加し、減圧しながら50℃までゆっくり昇温した。メタノールを完全に除去した後、エピクロロヒドリン1.2molを加え、4時間反応させた。反応終了後、吸着処理を行い、減圧脱水後濾過することにより目的物を得た。

【0043】モノマーB

出発物質としてエチレングリコールモノメチルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド9molを用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

【0044】モノマーC

出発物質としてエチレングリコールモノプロピルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド2molを用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

【0045】モノマーD

出発物質としてエチレングリコールモノエチルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド49molを用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

【0046】モノマーE

出発物質としてエチレングリコールモノメチルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド9molを用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

【0047】一般式(1)で表される化合物（化合物A-1～A-10）の製造

化合物A-1

トルエン500gに水酸化カリウム1molを加え、攪拌しながら窒素置換し、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。120℃に昇温しモノマーとしてエチレンオキサイド220molを用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が室温になるまで冷却し、ナトリウムメチラート1.1molのメタノール溶液を添加し、減圧しながら50℃までゆっくり昇温した。メタノールを完全に除去した後、放冷してトルエン1kgを添加し、アクリル酸クロライド1molを加え、4時間反応させた。酸・アルカリ吸着処理を行った後濾過し、減圧下トルエンを除去することで重合性官能基を持つモノオールを得た。得られたモノオール1mol、メタノール2molとボラン1molをジクロロメタン中室温で反応さ

せることにより目的物を得た。

【0048】化合物A-2

プロピレンオキサイド240molをモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりにメタクリル酸クロライドを用いた以外は化合物A-1と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール1mol、オクタノール2molとボラン1molをジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0049】化合物A-3

エチレンオキサイド30molと1,2-エポキシヘキサン8molをモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化アリルを用いた以外は化合物A-1と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール1mol、ビフェニル-2,2'-ジオール1molとボラン1molをジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0050】化合物A-4

エチレンオキサイド3molをモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化ビニルを用いた以外は化合物A-1と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール1mol、カテコール1molとボラン1molをジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0051】化合物A-5

エチレンオキサイド15molと1,2-エポキシペンタン4molをモノマーとして用いた以外は化合物A-1と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール1mol、3,4-ジフルオロプロモベンゼン2molとボラン1molをジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0052】化合物A-6

モノマーA 240molをモノマーとして用いた以外は化合物A-1と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール1mol、エチレングリコールモノメチルエーテル2molとボラン1molをジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0053】化合物A-7

エチレンオキサイド15molとモノマーB 5molをモノマーとして用いた以外は化合物A-2と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール1mol、フェノール2molとボラン1molをジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0054】化合物A-8

エチレンオキサイド1molとモノマーC 1molをモノマーとして用いた以外は化合物A-3と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール1mol、p-ニトロフェノール2molとボラン1molをジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0055】化合物A-9

エチレンオキサイド10molとモノマーD 3molをモノマー

として用いた以外は化合物A-4と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール1mol、1,8-ジナフトール1molとボラン1molをジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0056】化合物A-10

エチレンオキサイド10molとモノマーE 2molをモノマーとして用いた以外は化合物A-5と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール1mol、プロモベンゼン2molとボラン1molをジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0057】一般式(2)で表される化合物(化合物B-1～B-10)の製造

化合物B-1

出発物質エチレングリコール0.5molに水酸化カリウム0.01molを加え、攪拌しながら窒素置換し、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。次いで120℃に昇温し、モノマーとしてエチレンオキサイド38000molを用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が室温になるまで冷却し、ナトリウムメチラート1.1molのメタノール溶液を添加し、減圧しながら50℃までゆっくり昇温した。メタノールを完全に除去して放冷した後、トルエン1kgを添加し、アクリル酸クロライド1molを加えて4時間反応させた。酸・アルカリ吸着処理を行った後濾過し、減圧下トルエンを除去することで目的物を得た。

【0058】化合物B-2

出発物質としてグリセリン0.33molを用い、プロピレンオキサイド28000molをモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりにメタクリル酸クロライドを用いた以外は化合物B-1と同様にして目的物を得た。

【0059】化合物B-3

出発物質としてジグリセリン0.25molを用い、エチレンオキサイド150molと1,2-エポキシヘキサン600molをモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化アリルを用いた以外は化合物B-1と同様にして目的物を得た。

【0060】化合物B-4

出発物質としてエチレングリコール0.5molを用い、エチレンオキサイド2molとブチレンオキサイド1molをモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化ビニルを用いた以外は化合物B-1と同様にして目的物を得た。

【0061】化合物B-5

出発物質としてグリセリン0.33molを用い、エチレンオキサイド300molと1,2-エポキシペンタン20molをモノマーとして用いた以外は化合物B-1と同様にして目的物を得た。

【0062】化合物B-6

モノマーA 600molをモノマーとして用いた以外は化合物B-1と同様にして目的物を得た。

【0063】化合物B-7

エチレンオキサイド50molとモノマーB 15molをモノマーとして用いた以外は化合物B-2と同様にして目的物を得た。

【0064】化合物B-8

エチレンオキサイド1molとモノマーC 1molをモノマーとして用いた以外は化合物B-3と同様にして目的物を得た。

【0065】化合物B-9

エチレンオキサイド1600molとモノマーD 400molをモノマーとして用いた以外は化合物B-4と同様にして目的物を得た。

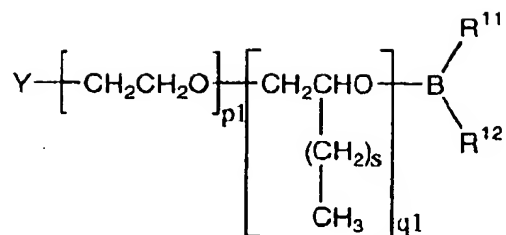
【0066】化合物B-10

エチレンオキサイド10molとモノマーE 10molをモノマーとして用いた以外は化合物B-5と同様にして目的物を得た。

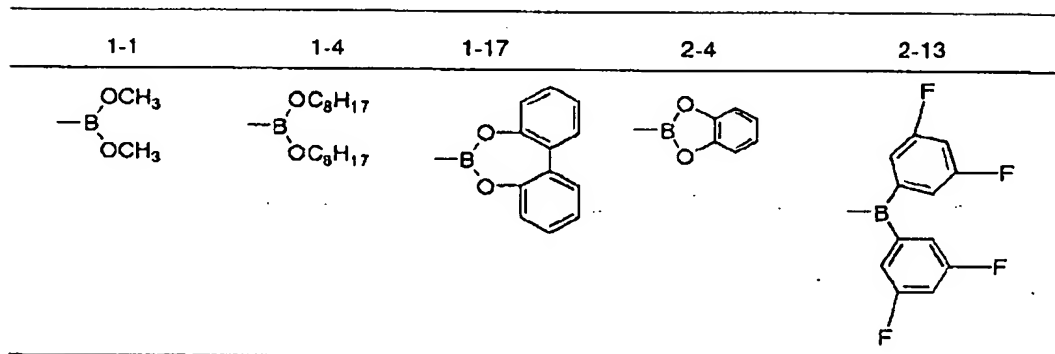
【0067】上記により得られた一般式(1)で表わされる化合物A-1～A-10、及び一般式(2)で表わされる化合物B-1～B-10の構造は、次の化学式及び表に示す通りである。

【0068】一般式(1)で表される化合物

【化12】

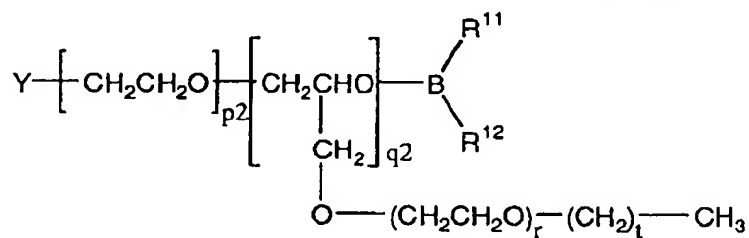


化合物	p1	q1	s	Y	B(R ¹¹)(R ¹²)
A-1	220	0	0	アクリロイル基	1-1
A-2	0	240	1	メタクリロイル基	1-4
A-3	30	8	3	アリル基	1-17
A-4	3	0	0	ビニル基	2-4
A-5	15	4	2	アクリロイル基	2-13

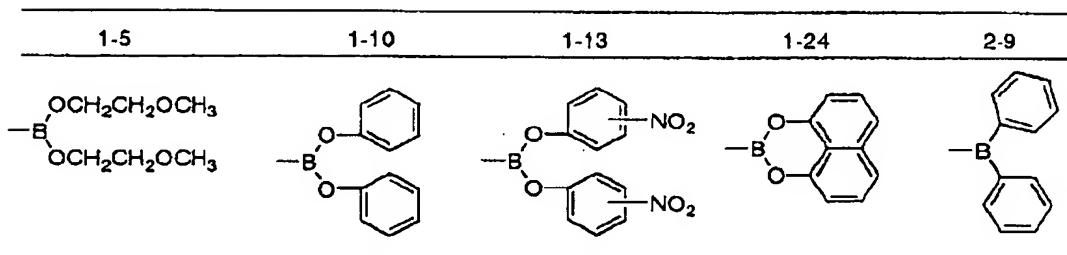


【0069】

【化13】

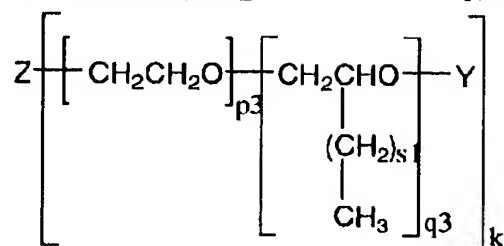


化合物	p2	q2	r	t	Y	B(R ¹¹)(R ¹²)
A-6	0	240	2	3	アクリロイル基	1-5
A-7	15	5	10	0	メタクリロイル基	1-10
A-8	1	1	3	2	アリル基	1-13
A-9	10	3	50	1	ビニル基	1-24
A-10	10	2	10	0	アクリロイル基	2-9



【0070】一般式(2)で表される化合物

【化14】

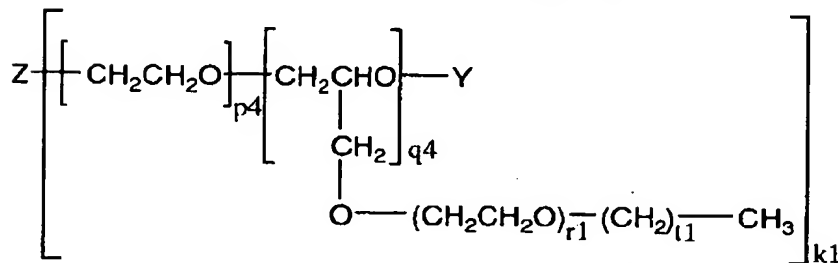


Zは活性水素残基

化合物	p3	q3	s1	Y	k
B-1	38000	0	0	アクリロイル基	2
B-2	0	28000	1	メタクロイル基	3
B-3	150	600	3	アリル基	4
B-4	2	1	1	ビニル基	2
B-5	300	20	2	アクリロイル基	3

【0071】

【化15】



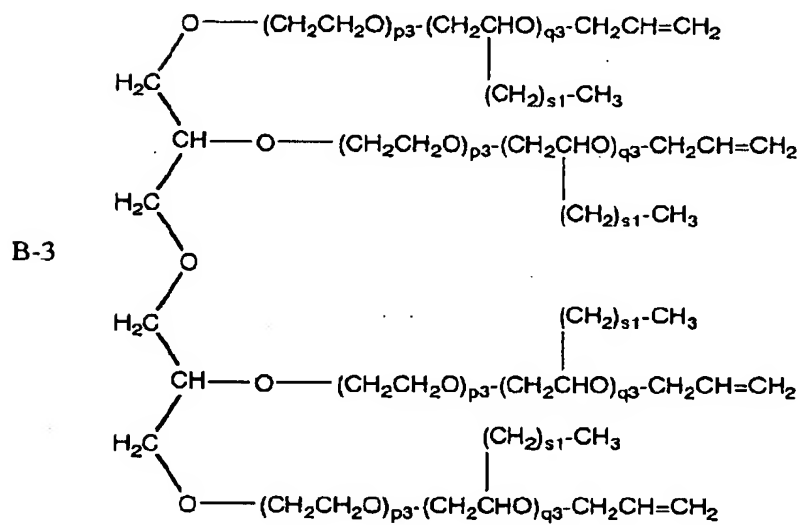
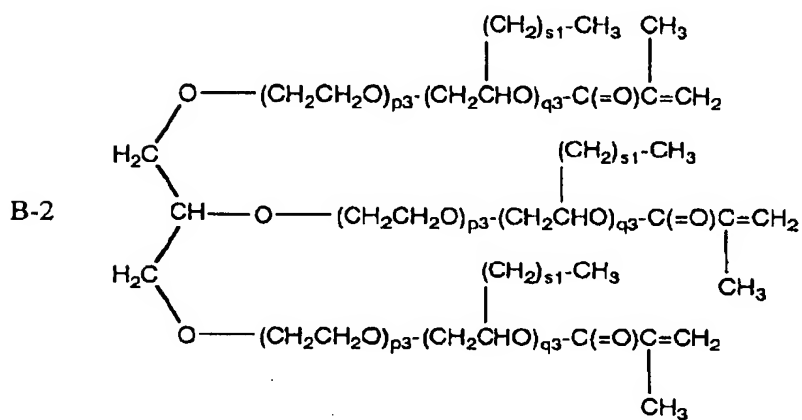
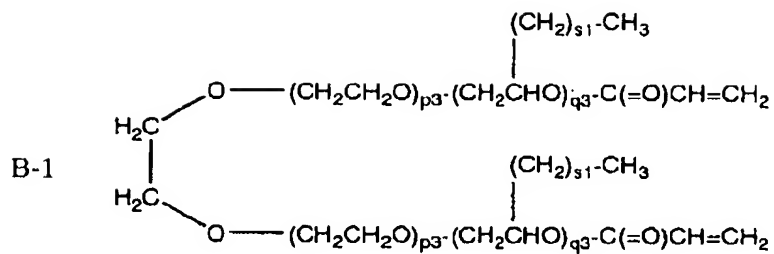
Zは活性水素残基

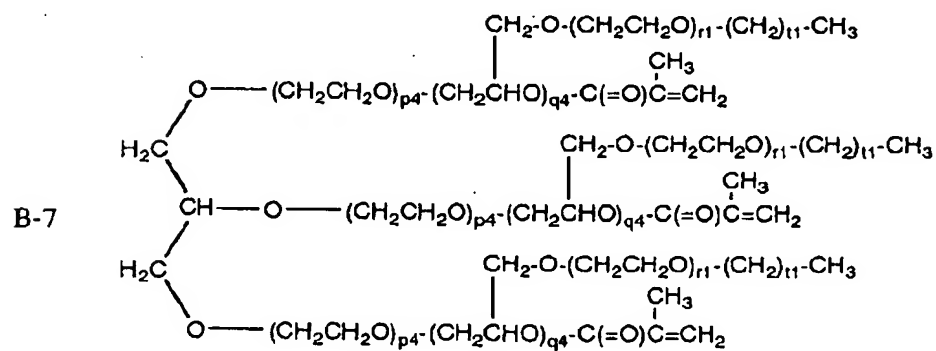
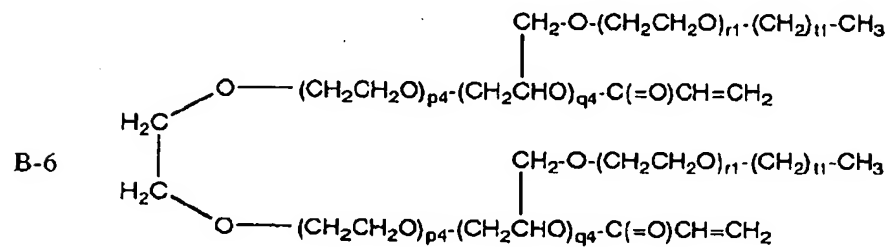
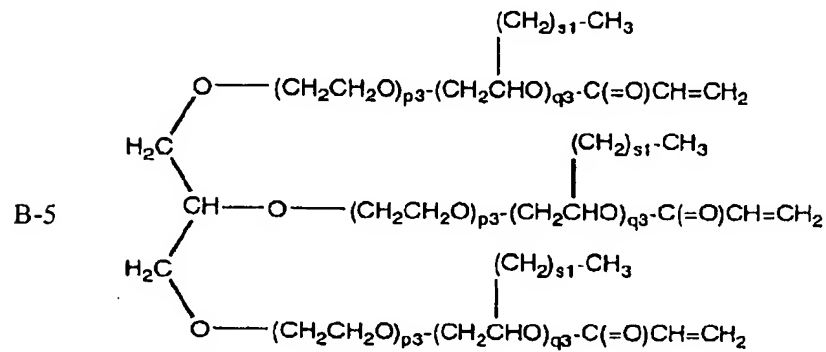
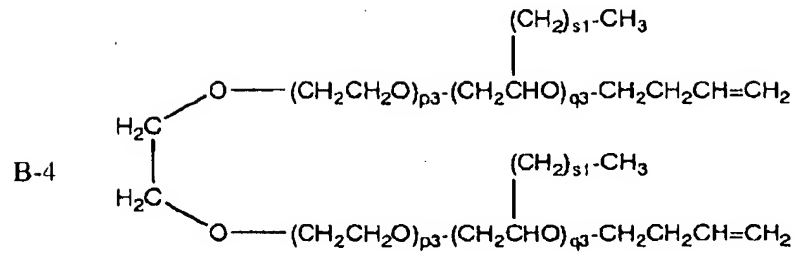
化合物	p4	q4	r1	t1	Y	k1
B-6	0	600	2	3	アクリロイル基	2
B-7	50	15	10	0	メタクロイル基	3
B-8	1	1	3	2	アリル基	4
B-9	1600	400	50	1	ビニル基	2
B-10	10	10	10	0	アクリロイル基	3

【0072】さらに、上記一般式(2)で表される化合物の具体的な構造は以下の通りである。

【0073】

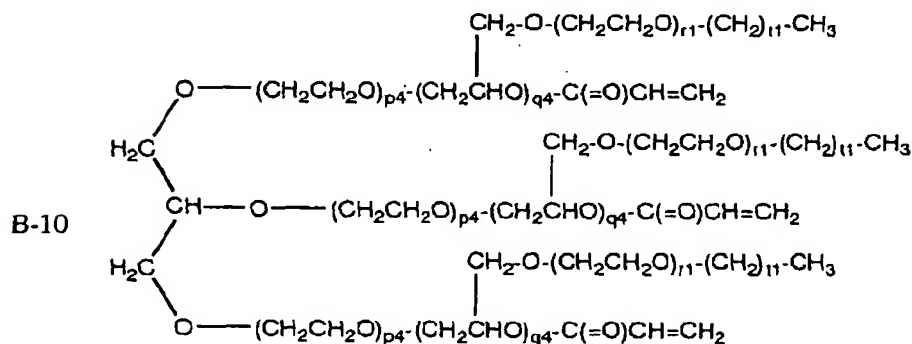
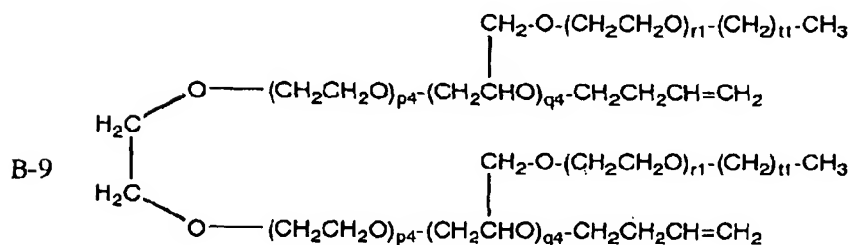
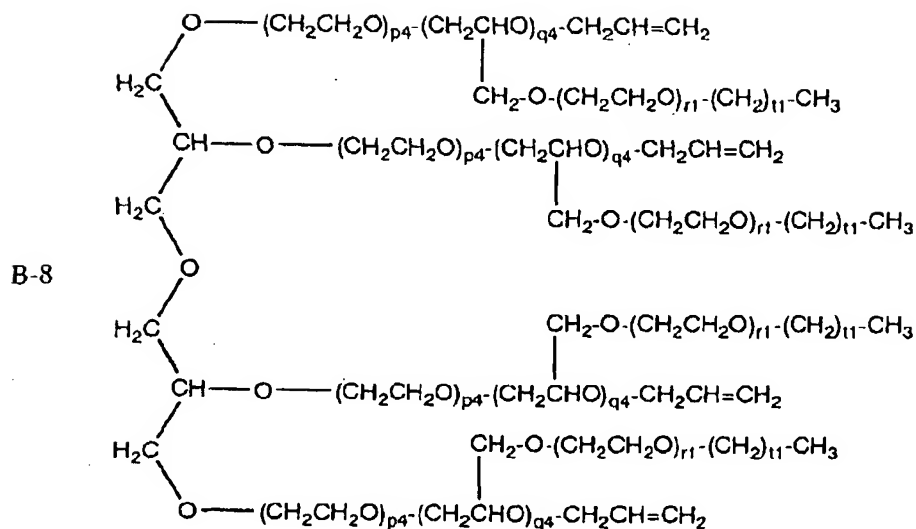
【化16】





【0075】

【化18】



【0076】高分子電解質の製造

实施例1

化合物A-1, 9gとB-10, 9g、LiBF₄ 1mol/kg、アゾイソ
ブチロニトリル(AIBN) 0.01gをγ-ブチロラクトン(GBL)
1.2gに加えて40℃で溶解させ、ガラス板間に流し込ん
だ後、80℃で2時間放置することで、厚さ500μmの高
分子電解質を得た。

【0077】 实施例2

化合物A-2 2gとB-8 8g、 LiPF_6 0.01mol/kg、AIBN 0.01gをアセトニトリル0.2gに40℃で溶解させ、ガラス板間に流し込んで80℃で2時間放置後、アセトニトリルを減圧留去することで、厚さ500 μm の高分子電解質を得

た。

【0078】 实施例3~9

上記一般式（１）又は（２）で表される化合物、塩の種類及び量として下表１にそれぞれ示したものをを用いた以外は実施例２と同様にして高分子電解質を得た。

【0079】 实施例10~12

上記一般式（１）又は（２）で表される化合物、塩、非プロトン性溶媒の種類及び量として下表１にそれぞれ示したものを用いた以外は実施例１と同様にして高分子電解質を得た。

【0080】比較例1、2

上記一般式（１）又は（２）で表される化合物、塩の種

類及び量として下表1にそれぞれ示したものをを用いた以外は実施例2と同様にして高分子電解質を得た。

【0081】比較例3

分子量が100万のポリエチレンオキシド(PEO) 1g、 LiBF_4 1 mol/kgをアセトニトリル0.2gに40℃で溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後、アセトニトリルを減圧留去することで、厚さ500 μm の高分子電解質を得た。

【0082】リチウムイオン輸率の測定

上記実施例及び比較例により得られた高分子電解質を直径13mmの円形に打ち抜き、同径のリチウム金属電極で挟み、直流分極法によりリチウムイオン輸率を測定した。結果を表1に併せ示す。

【0083】

【表1】

実施例	化合物	塩濃度(mol/kg)	非プロトン性溶媒	リチウムイオン輸率
1	A-1 1g B-10 9g	LiBF_4	GBL 1.2g	0.86
2	A-2 2g B-8 8g	LiPF_6	—	0.84
3	A-3 3g B-3 7g	LiClO_4	—	0.84
4	A-4 4g B-2 6g	LiAsF_6	—	0.82
5	A-5 5g B-9 5g	LiCF_3SO_3	—	0.83
6	A-6 6g B-9 4g	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$	—	0.86
7	A-7 7g B-5 3g	$\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$	—	0.84
8	A-8 8g B-1 2g	$\text{LiO}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$	—	0.79
9	A-9 9g B-7 1g	LiCl	—	0.77
10	A-10 1g B-6 7g	LiF	EC 1.5g, DO 2.5g	0.83
11	A-3 1g B-3 6g	LiBr	EC 0.5g, SL 0.5g	0.81
12	A-2 1g B-7 5g	LiI	EC 27g, DME 27g	0.79
比較例				
1	A-1 1g B-7 10g	$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$		0.60
2	A-1 10g B-5 1g	LiCl		測定不能
3	PEO 1g	LiBF_4		0.08

※EC:エチレンカーボネート, GBL:γ-ブチロラクトン, DO:1,3-ジオキソラン
DME:1,2-ジメトキシエタン, SL:スルホラン

【0084】

【発明の効果】本発明のイオン導電性高分子を用いた高分子電解質によれば、ルイス酸である三価のホウ素原子

を高分子骨格中に有することで電解質塩の解離が促進され、その結果電荷キャリアイオン輸率が大幅に向上する。

【0085】従って、これを用いることにより、例えば、従来のものよりさらに高電圧・高容量の電池を得ることが可能になる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)	
H 0 1 B	1/06	H 0 1 B	1/06	A
H 0 1 M	10/40	H 0 1 M	10/40	B

Fターム (参考) 4J002 BE04X BG07W BG07X CH05W
 CH05X CQ02W DD006 DD036
 DD046 DD086 DE196 DH006
 DK006 EV216 FD206 GQ00
 HA05
 4J005 AA04 AA09 BD04
 4J031 AA53 AB04 AC15 AF25 AF30
 5G301 CA16 CA30 CD01
 5H029 AJ02 AK03 AL12 AM03 AM04
 AM07 AM16 EJ12